Aus dem landwirtschaftlich - technologischen Institut der Universität Breslau.

Zur Reaktionsfähigkeit der γ - ständigen Methylgruppe in Pyridinkernen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität zu Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Freitag, den 11. August 1905, vormittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Konrad Friedlaender

aus Kentschkau.

ACAD. LUBLIN. BIBL.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Kurt Bartsch,**

Assistent am landw.-technol. Institut hiesiger Universität,

Herr cand. med. et phil. **Hermann Freund.**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1905.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät
der Universität Breslau.

Referent: Prof. Dr. **J. Gadamer.**

Dem Andenken

meines verstorbenen Vaters

gewidmet.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle

Herrn Prof. Dr. Felix B. Ahrens

für sein Interesse an meiner Arbeit, sowie für sein stetes Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso will ich nicht versäumen, meinem lieben Freunde

Herrn Dr. Kurt Bartsch

für seine tatkräftige Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit, sowie für die Förderung und Erweiterung meines Wissens herzlichst zu danken.

Die grundlegenden Arbeiten von Königs, Ladenburg u. a. über die Kondensation von α-methylierten cyklischen Basen mit Aldehyden haben dazu geführt, dass dieses fruchtbare Gebiet seit einer Reihe von Jahren erfolgreich bearbeitet worden ist. Auf der einen Seite war es die grosse Anzahl von leicht zugänglichen Aldehyden, auf der anderen Seite der leichte nnd glatte Reaktionsverlauf der in wenigen Jahren über 100 solcher Kondensationsprodukte entstehen liess. Die Erklärung für diese ausserordentliche und merkwürdige Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe liess nicht lange auf sich warten. Im Jahre 1900 erschienn von F. Henrich[1]) eine Arbeit über „die negative Natur ungesättigter Atomgruppen", die wohl geeignet schien, das Verhalten des Picolins und Chinaldins zu erklären. Benutzt man die Henrich'schen Schlussfolgerungen, so ist es der Einfluss des dem α-Kohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatoms, das durch die doppelte Bindung, die es mit jenem verbindet, einen acidificierenden Einfluss auf die Wasserstoffe des Methyls ausübt.

Es lässt sich nicht leugnen, dass diese durch viele Analogien gestützte Auffassungsweise recht einleuchtet und wohl jetzt ziemlich allgemein in Geltung ist. Aber auf einen Fall wurde von jeher aufmerksam gemacht, der doch in unlösbarem Widerspruch mit den Anwendung der Henrich'schen Grundsätze auf die methylierten cyklischen Basen steht: Das ist die Kondensationsfähigkeit des α, α′-Lutidins. Wie von Schuftan[2]), Werner[3]) u. a. nachgewiesen worden ist, tritt nämlich nicht nur, wie es nach der Henrichschen Regel logisch allein möglich ist, eine der beiden Methylgruppen in Reaktion, sondern sowohl die α wie die α′-ständige reagieren. Nun ist es aber doch nur möglich, dass ein Kohlen-

[1]) Erlangen, F. Junge 00.
[2]) I. Ber. 25 2398.
[3]) Ber. 16. 83.

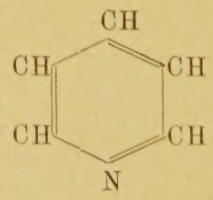
stoffatom mit dem Stickstoff doppelt gebunden ist und daher liegt hier der Fall vor, dass entweder die einfache Bindung des anderen α-Kohlenstoffatomes ausreicht, um die Methylwasserstoffe beweglich zu machen, was natürlich die Anwendung der Henrichschen Regel überhaupt illusorisch macht, oder dass man zu anderen Hypothesen, wie z. B. der wenig einleuchtenden Annahme der fluktuierenden Bindungen im Korn seine Zuflucht nehmen muss.

Ebenso steht im Wiederspruch mit dieser Theorie das γ-Lepidin, das nach den Untersuchungen von Königs[1]) recht gute Resultate bei Kondensation mit Aldehyden lieferte, obwohl wie Eibener[2]) aus Phtalon-Reaktion zu folgern genötigt ist, ein gewisser gradueller Unterschied zwischen γ-Lepidin und Chinaldin besteht, der sich z. B. darin äussert dass α, γ-Dimethylchinolin nur ein Monophtalon liefert[3]).

Nachdem nun seit vorigem Jahre durch die Arbeiten von Ahrens auch das γ-Picolin zur Vornahme von Kondensationen in reichlicher Menge zur Verfügung steht, und seine Reaktionsfähigkeit in einer Anzahl von Kondensationen[4]) erprobt worden ist, bleibt die Frage zu erörtern, ob die Henrichsche Regel sich auch auf diese γ-methylierten Verbindungen anwenden lässt.

Es wäre zunächst einmal festzustellen, ob bei γ-methylierten Verbindungen überhaupt von einem Einfluss einer Doppelbindung gesprochen werden kann.

Betrachten wir die alte Körnersche Formel, welche



1.

[1]) Ber. 21, 14, 24; 23, 26, 87.
[2]) Ber. 37, 36055.
[3]) Beyer, Journ. f. prakt. Ch. 38, 393.
[4]) Düring, Ing.-Diss. Breslau 05.

3 Doppelverbindungen im Kerne enthält, so erklärt diese zwar die Kondensationsfähigkeit der einen α-Methylgruppe, aber wie schon erwähnt, schon nicht mehr die Reaktionsfähigkeit beider α-Methylgruppen des α, α′-Lutidins — man müsste denn die doppelte Kohlenstoffbindung zwischen α und β-CH-Gruppe in (1) als genügend für die Aktivierung des mit dem α-Kohlenstoffatom verbundenen Methyls annehmen. Diese Annahme, die auch für die γ-CH-Gruppe gültig wäre, ist aber aus 2 Gründen nicht möglich: erstens ist es nicht einzusehen, warum dann nicht auch Toluol, das doch auch eine Methylgruppe an einer Doppelbindung enthält ohne weiteres mit Aldehyden reagiert[1]), zweitens aber — und das ist wohl noch beweisender — müsste dann die β-ständige Methylgruppe auch ohne weiteres reaktionsfähig sein, ein Fall, der bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist und allgemein für ausgeschlossen gilt.

So bleibt zur Erklärung des Reaktionsvermögens der α- und γ-ständigen Methylgruppen nur der Einfluss des Stickstoffs übrig, der ohne Rücksicht darauf, ob er einfach oder doppelt gebunden ist, leicht erklärlich bei α-ständigen, nicht so ohne weiteres klar beim γ-ständigen Methyl ist.

Ich muss da zurückkommen auf den alten Streit über die Konstitution des Pyridins und verwandter Körper und will im folgenden einige Gründe dafür anführen, dass eine Verbindung zwischen dem Stickstoff und dem γ-Kohlenstoffatom als ziemlich sicher angesehen werden kann, ohne aber entscheiden zu wollen, ob die Riedel'sche Formel (2)

2.

oder die Diagonal- oder Centralformel

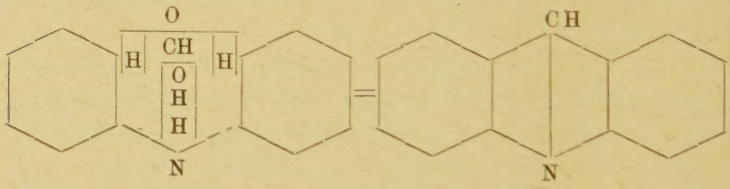
[1]) Es soll hier ausser acht gelassen werden die Verbindung, die Toluol mit Benzaldehyd durch den Einfluss konzentrierter Schwefelsäure eingeht, weil diese Kondensation ja zu Körpern der Triphenylmethangruppe führt. Ber. 38, 84

3.

4.

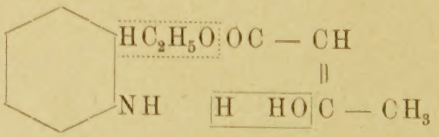
wahrscheinlicher ist.

Den ältesten Strukturbeweis ziehen aus der Synthese des Akridins Bernthsen[1]) und Besthorn und Riedel[2]). Bei der Synthese aus Diphenylamin und Ameisensäure nämlich bleibt kein anderer Ausweg übrig, als anzunehmen, dass die Hydroxylgruppe der Ameisensäure mit dem Wasserstoff des Imids in Reaktion tritt und so Bindung zwischen Stickstoff und γ-Kohlenstoffatom veranlasst, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:



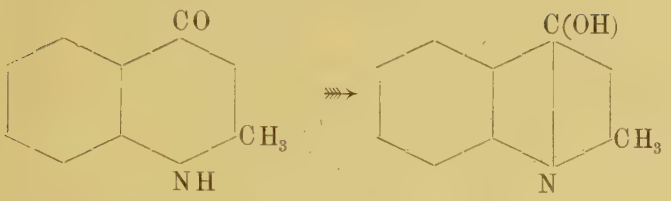
Da sich Akridin leicht zu Chinolin αβ-Dikarbonsäure und diese zu αα'β'β-Pyridintetracarbonsäure oxydieren lässt, so ist auch für Chinolin und Pyridin die angegebene Struktur wahrscheinlich.

Für Chinolin geht das auch sehr schön aus den bekannten Knorr'schen Synthesen hervor. Knorr und Antrick[3]) stellten aus Anilin und Acetessigester ein γ-oxy-α-Chinaldin dar. Sie erhielten dabei zunächst Phenylamidocrotonsäureester gemäss der Reaktion:



[1]) Ber. 16, 1802.
[2]) Ber. 16, 1609.
[3]) Ber. 17, 2871.

der durch Alkoholaustritt überging in



γ-oxy-α-Chinaldin. Träte die Alkoholgruppe nicht wie im Schema mit dem Kernwasserstoff, sondern mit dem des Imids in Reaktion, so änderte das am Tatbestand wenig, da auch dann die Verbindung zwischen Stickstoff und γ-Kohlenstoffatom hergestellt wäre. So wie das Schema es angiebt, entsteht zunächst ein Keto-Hydro-Chinaldin, das die genannten Forscher auch zu isolieren vermochten, und das zunächst natürlich die Bindung noch nicht zeigt. Ein Homologes dieses interessanten Körpers, nämlich ein am Stickstoff methyliertes Methyl-Keto-Chinaldin gelang es herzustellen, indem statt Anilin Monomethylanilin verwendet wurde. Dieser Beweis für die Existenzfähigkeit des Ketokörpers einerseits, ferner die unleugbare Phenolnatur des auf gewöhnliche Weise hergestellten Oxychinaldins liessen keinen Zweifel darüber, dass eine Umwandlung aus der Keto- in die Enol- oder besser Phenolform vor sich gehen kann und vor sich gehen muss, indem der Wasserstoff des Imids unter Herstellung einer Bindung zum γ-Kohlenstoff hinüber wandert.

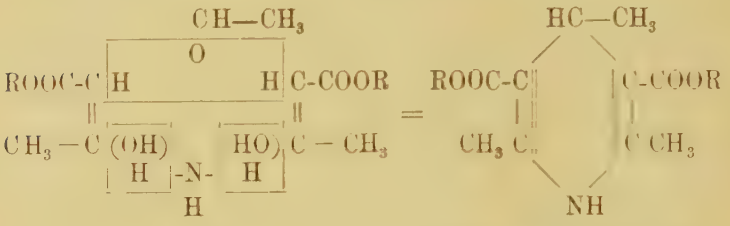
Auch Conrad und Limpach[1]) gelangten bei ihren γ-oxy-Aldehyd-Chinaldin und γ-oxy-Chinaldin-β-carbonsäure zu entsprechenden Anschauungen.

Wie für Chinolin gibt es auch für Pyridin entsprechende Strukturbeweise. Da ist es zunächst die Synthese von Hantzsch[2]), die einen Anhaltspunkt liefert. Be-

---

[1]) Ber. 21, 1967.
[2]) Ann. 215, 1 ff.

kanntlich entsteht nach ihr Dihydrocollidindicarbonsäureester nach folgendem Schema:



Daraus kann durch Oxydation leicht das „echte“ Pyridinderivat gewonnen werden. Nun ist aber deutlich ersichtlich, dass wenn die beiden Hydrowasserstoffatome mit einem zugeführten Sauerstoffatom als Wasser austreten, dass dann Bindung zwischen dem γ-Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom entstehen muss.

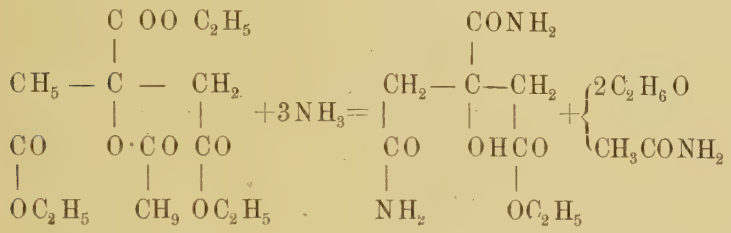
Von Wichtigkeit sind auch die Untersuchungen von v. Pechmann und Baltzer[1]) sowie von Lieben und Haitinger[2]) über die Natur der Pyridone; während Lieben und Haitinger beim γ-Pyridon die Riedel'sche Formel bevorzugen, die, wie ich oben beim Knorr'schen Oxychinaldin ausführte, die leichte Umwandlung aus der Keto- in die Phenolform ermöglicht, kommen v. Pechmann und Baltzer beim α-Pyridon zu dem Schlusse, dass man wohl am besten tut, zentrale Bindungen im Pyridinkern anzunehmen, deren relativ leichte Verschiebbarkeit Umwandlungen bequem zu erklären vermag.

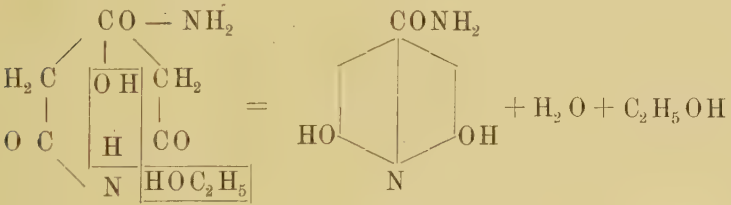
Zu entsprechenden Schlüssen nötigt auch das Lutidon, das Conrad und Gutzeit[3]) untersucht haben.

Schliesslich möchte ich noch die Synthese der Isonikotinsäure von Ruhemann[4]) erwähnen, die ebenfalls einen Beweis für die Verbindung des γ-Kohlenstoffatoms mit dem Stickstoffatom liefert.

[1]) Ber. 24, 3151.
[2]) Monatsh. d. Ch. 4, 339; 6, 325.
[3]) Ber. 20, 155.
[4]) Ber. 20, 799.

Ruhemanns Synthese gründet sich auf den Zusammenhang zwischen dem Triamid der Citronensäure und der $\alpha\alpha'$-Dioxy-γ-Pyridincarbonsäure, der sog. Citracinsäure. Er geht aus von der Acetylverbindung des Triaethylesters und gelangt zum Citracinsäureamid. Der Vorgang stellt sich folgendermassen dar:





Die mit dem Kohlenstoffatom verbundene Hydroxylgruppe kann hier in der Tat mit gar keinem anderen Wasserstoffatom in Reaktion treten als mit dem des Stickstoffs, da die benachbartan beiden Kohlenstoffatome, sowieso schon, wenn man die tautomere Form der CH_2CO-Gruppe benutzt, doppelt gebunden sind. Da nun das entstehende Citracinsäureamid sich leicht in Citracinsäure und diese in Isonikotinsäure verwandeln lässt, so ist hiermit wiederum ein Beweis für die Struktur des Pyridins erbracht.

Ich will nun nicht leugnen, dass es andere Synthesen gibt, wie die von Scholtz, Friedländer u. a., die nicht auf diese Strukturformel hinführen, sondern vielmehr die alte Körner'sche Formel zu beweisen scheinen. Indessen möchte ich da doch betonen, dass man sich mit der Möglichkeit einer Verschiebung der Bindungen durch den Ringschluss wohl abfinden kann und, falls diese Möglichkeit zu-

gegeben wird, behaupten, dass eine Verschiebung im Sinne der letzterwähnten Konstitution doch wohl unwahrscheinlich erscheint. Ein Kompromiss wäre dann vielleicht die Annahme der zentralen oder diagonalen Bindungen entsprechend der Baeyer'schen resp. Claus'schen Benzolformel.

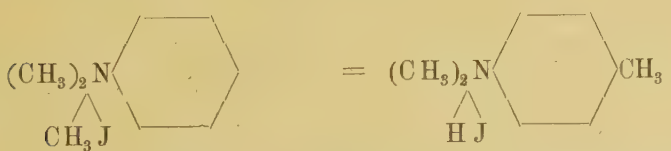
Eine Entscheidung darüber ist zur Zeit unmöglich, und daher will ich mich mit dem Resultate begnügen, dass Pyridin, Chinolin und Akridin ihrer Entstehungsweise nach eine Verbindung zwischen γ-Kohlenstoffatom und Stickstoffatom enthalten können, und dass der Stickstoff demnach auch mit dem α- und γ-Kohlenstoffatom nur durch eine einfache Verbindung verknüpft ist.

Auf Grund dieser Annahme ist die Kondensationsfähigkeit der Methylgruppen in methylierten Pyridinkernen nicht auf doppelte, sondern auf einfache Stickstoffbindung zurückzuführen, und somit sind die Henrichschen Grundsätze hier nicht anwendbar.

Ich muss nun eine Einschränkung machen, ohne die sich der Beweis für den Einfluss einfach gebundenen Stickstoffs auf Methylwasserstoffe nicht führen lässt. Es soll nämlich nicht den Anschein gewinnen, als ob ich den Tatsachen zum Trotz überhaupt den Einfluss doppelt gebundenen Stickstoffs leugnete. Für offene Kohlenstoffketten gebe ich unumwunden zu, dass der doppelt gebundene Stickstoff und nur dieser seinen aktivierenden Einfluss geltend macht. Allein in ringförmig gebundenen Körpern liegen die Verhältnisse anders. Die Lagerung der Atome im Raum ist darin noch viel dunkler wie in offenen Ketten, ein Umstand, der Reaktionen hervorrufen kann, die uns ohne Kenntnis eben jener sterischen Verhältnisse unklar bleiben müssen. Wenn ich also die Möglichkeit der Aktivierung von Wasserstoffatomen durch einfach gebundenen Stickstoff beweisen will, so darf ich nur Rücksicht nehmen auf geschlossene Kohlenstoffketten mit freien Bindungen, da nur in diesem Falle vom Einfluss des einfach gebundenen Stickstoffs etwas zu spüren ist.

Vorausschicken möchte ich zwei Beispiele, dass selbst in geschlossenen Ketten, aber solchen mit ganz oder teilweise gesättigten Bindungen der Einfluss der Stickstoffe nicht bemerkbar ist. Das Pipecolin reagiert mit Aldehyden absolut nicht, obwohl es eine α-ständige Methylgruppe besitzt. Das Piperidin ist eben trotz seines leichten Ueberganges in Pyridin von diesem ebenso grundverschieden, wie Cyclohexan von Benzol. Ferner: Dihydrocollidindicarbonsäureester ist bezüglich seiner Methylgruppen ebenfalls nicht reaktionsfähig, da die Bindungen des Stickstoffs durch eins der Hydrowasserstoffatome gesättigt sind.

Dagegen lassen sich für geschlossene Ketten mit freien Bindungen sehr wohl Analogien anführen und zum Beweise dafür will ich einige Reaktionen des Anilins erwähnen. Nun ist zwar der Stickstoff im Anilin durchaus einfach gebunden, aber durch seinen Zusammenhang mit dem ringförmig gebundene Kohlenstoff erlangt er doch einen, wenn auch geringeren Einfluss auf die Kernwasserstoffe. So reagiert z. B. Anilin mit Bromwasser glatt unter Bildung von 1, 3, 5, Tribromanilin, während Benzol selbst sich nur viel schwerer bromieren lässt. Ferner, wenn man salzsaures Methylanilin auf sehr hohe Temperaturen erhitzt, so lagert es sich um und bildet salzsaures p-Toluidin. Jedenfalls ist es dem Einfluss der Amidogruppe zuzuschreiben, dass das para-Wasserstoffatom so beweglich wird, dass die Methylgruppe hinüber zu wandern vermag. Erst wenn die para-Stellung besetzt ist, wird auch das ortho-Wasserstoffatom beweglich, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht: Trimethylphenylammoniumjodid gibt, wie oben behandelt, zunächst jodwasserstoffsaures Dimethyl-p-Toluidin.



Dieses liefert dann schliesslich bei fortgesetzter Erhitzung Mesidin oder 1, 3, 5 Trimethyl 6 Amidobenzol

Ferner wäre von entsprechenden Erscheinungen die Umlagerung von Diazoamidoverbindungen in Amidoazoverbindung zu erwähnen. Auch hier übt der Stickstoff eine so kräftige Wirkung auf die paraständige CH-Gruppe aus, dass die Umlagerung ausserordentlich leicht von statten geht. Auf Umlagerung beruht auch der bekannte Uebergang von Hydrazobenzol in Benzidin, der dem eben erwähnten Vorgang ganz analog ist. Ferner sei noch hingewiesen auf das Verhalten des Anilins, der salpetrigen Säuren gegenüber: Dimethylanilin, das durch seine beiden Methylgruppen vor Diazotierung geschützt ist, bildet nämlich mit salpetriger Säure die merkwürdige Verbindung Nitrosodimethylanilin in para-Stellung, während doch sonst Nitrosoverbindungen auf so einfache Weise nicht entstehen. Ja, bei vorsichtigem Arbeiten ist es sogar gelungen, selbst 1-Nitroso 2, 4-Diamidobenzol herzustellen, sodass das para-Wasserstoffatom sogar die Konkurrenz mit den so reaktionsfähigen Amidowasserstoffatomen aufzunehmen vermag [1]). Schliesslich darf ich nicht vergessen, dass das para-Wasserstoffatom, falls die Amidogruppe in geeigneter Weise geschützt ist, direkt kondensationsfähig mit Aldehyden wird: Die Abkömmlinge des Triphenylmethans mit ihrer ungeheuren Wichtigkeit für die Farbenchemie verdanken dieser Reaktion grösstenteils ihre Entstehung.

Diese Angaben mögen genügen, um die Behauptung zu rechtfertigen, dass bei ringförmigen Ketten Stickstoff einen aktivierenden Einfluss auf mit ihm durch Vermittelung von Kohlenstoff zusammenhängende Wasserstoffatome auszuüben vermag. Auf Pyridin und verwandte Körper angewandt,

[1]) Täuber u. Walder. Ber. 33, 2116.

bedeutet dieses Resultat, dass man nicht nötig hat, zur Erklärung der Reaktionsfähigkeit der α- und γ-ständigen Methylgruppen doppelte Bindungen zu konstruieren, sondern dass die einfache Stickstoffbindung völlig ausreicht. Die durch die Tatsachen gerechtfertigte Behauptung, dass dieser Fall nur für echte ringförmige Bindung mit freien Valenzen zutrifft, ist auf die noch völlig dunklen sterischen Verhältnisse der erwähnten Körper zurückzuführen und wird erst mit der Aufklärung der letzteren ihren strengen Beweis finden.

Den Anlass zu diesen Ausführungen gab mir die leichte Kondensierbarkeit des γ-Picolins, das ich ebenso wie ms-Methylakridin auf Anregung von Herrn Prof. Ahrens in der vorliegenden Arbeit mit Benzaldehyd und m-Nitrobenzaldehyd kondensierte.

Experimenteller Teil.

Kondensation von γ-Picolin mit Benzaldehyd.

Darstellung des γ-Stilbazols.

Molekulare Mengen γ-Picolin und Benzaldehyd wurden mit einigen Körnchen Chlorzink 8 Stunden lang im Bombenrohr auf 220—30° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine dunkle, schwere Flüssigkeit, die oft mit gelben krystallinischen Produkten durchsetzt war, wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die festen Körper, die sich nicht lösten, mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, und aus der Flüssigkeit der überschüssige Aldehyd mit Wasserdampf entfernt. Nunmehr wurde alkalisch gemacht, wobei sich das Reaktionsprodukt in rötlichen Flocken abschied und das überschüssige Picolin ebenfalls mit Wasserdampf entfernt. Das zurückgebliebene Reaktionsprodukt, das γ-Stilbazol, wurde nun zwecks Reinigung mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, wobei es in weissen Flocken überging. Diese Methode lieferte zwar ein schönes, reines Produkt, allein bei grösseren Mengen ist sie wegen der Schwerflüchtigkeit des γ-Stilbazols zu langwierig; daher benutzte ich zur Reinigung die Eigenschaft des salzsauren Stilbazols in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich zu sein. Schon beim zweiten Umkrystallisieren fiel ein für die Verarbeitung auf Salze hinreichend reines Produkt aus. Das aus den Mutterlaugen durch Kali noch gewonnene Stilbazol löste ich in Alkohol und kochte es 2—3 Stunden mit Knochenkohle am Rückflusskühler und

gewann daraus auch noch ein recht reines Produkt. Das mit überhitztem Wasserdampf übergetriebene Stilbazol wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es sich in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 127° abschied. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,0880 gr. Substanz gaben
CO_2 0,2771 gr.
H_2O 0,0507 gr.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N$	Gef.
C %	86,11	85,89
H %	6,13	6,44

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leichter löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Säuren bildet sie Salze, mit den Salzen der Schwermetalle schön krystallisirende Doppelsalze.

Salze des γ-Stilbazols.

Das salzsaure Salz

scheidet sich aus wässrigen salzsauren Lösungen in Gestalt gelbgrüner, glänzender Nadeln ab, die bei 76° im Krystallwasser schmelzen, bei 110° das Wasser verlieren und wieder fest werden und schliesslich bei 204° völlig geschmolzen sind.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab keine brauchbaren Werte. Bei der Analyse gaben:

0,0950 gr. Substanz gaben
AgCl 0,0619 gr.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N$, HCl	Gef.
Cl	16,29	16,11

Das bromwassersaure Salz, gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 221°, scheidet sich beim Verdunsten bromwasserstoffsaurer Lösungen ab.

Das jodwasserstoffsaure Salz bildet braunrote Nadeln vom Schmp. 221° und scheidet sich aus jodwasserstoffsauren Lösungen bei längerem Stehen ab.

Das Pikrat

fällt sofort in reichlicher Menge beim Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es goldgelbe Blättchen vom Schmp. 213°.

0,0886 gr. Substanz gaben
CO_2 0,1796 gr.
H_2O 0,0270 gr.

	Ber. für $C_{19}H_{14}N_4O_7$	Gef.
C %	55,57	55,24
H %	3,47	3,41

Das Bitartrat

fällt nach längerem Stehen in Form gelbgrüner Federn aus der alkoholischen Lösung, wenn man die berechnete Menge in Alkohol gelöster Weinsäure zusetzt. Schmp. im Krystallwasser 102°, wird bei ca. 110° fest und schmilzt bei 164—65° vollständig.

Das Zinkdoppelsalz

fällt auf Zusatz von Zinkchlorid zu der salzsauren Lösung der Base und krystallisiert aus salzsaurem Wasser in Form gelber Nädelchen, die bei ca. 230° sintern und bei 250° geschmolzen sind.

Das Golddoppelsalz

fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base und bildet aus salzsaurem Wasser umkrystallisiert, rote Nadeln vom Schmp. 205°.

0,0911 gr. Substanz gaben
Au 0,0344 gr.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N, HAuCl_4$	Gef.
Au %	37,81	37,76

Das Platindoppelsalz

fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base und krystallisiert in gelben Nadeln aus salzsaurem Wasser, deren Schmp. bei 310° liegt.

0,1013 gr. Substanz gaben
Pt 0,0260 gr.

	Ber. für $[C_{13}H_{11}N]_2, H_2PtCl_4$	Gef.
Pt %	25,26	25,66

Das Quecksilberdoppelsalz

fällt auf Zusatz von Sublimatlösung zur salzsauren Lösung der Base und bildet aus salzsaurem Wasser umkrystallisiert weisse kompakte Massen vom Schmp. 151°.

0,1297 gr. Substanz gaben
HgS 0,0420 gr.

	Ber. für $[C_{13}H_{11}N]_2H_2HgCl_4$	Gef.
Hg %	28,35	28,50

Das Dibromid

entsteht, wenn man Brom und Base, beide in Chloroform gelöst, zusammengiebt; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbe Kryställchen vom Schmp. 228—30° (unscharf).

0,0762 gr. Substanz gaben
AgBr 0,0836 gr.

	Ber. für $C_{13}H_{11}NBr_2$	Gef.
Br %	46,89	46,69

Das Dijodid

entsteht bei Zusatz von mit Sublimatlösung versetzter alkoholischer Jodlösung zur alkoholischen Lösung der Base. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbe Blättchen, die (unscharf) bei 180° schmelzen. Eine Jodbestimmung ergab zu wenig Jod.

Die beiden zuletzt beschriebenen Verbindungen sind schon keine Salze des eigentlichen Stilbazols mehr, sondern Abkömmlinge des

Dihydrostilbazols.

Um letzteres selbst zu erhalten, wurden 2 gr. Stilbazol mit der 6—8fachen Menge höchst konzentrierter Jodwasserstoffsäure und einer Messerspitze rotem Phosphor ca. 3 Stunden

lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Das braunrote Reaktionsprodukt wurde mit Kali versetzt, und ca. $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, um den gebildeten Phosphorwasserstoff völlig zu vertreiben. Die freie Base hatte sich dabei als weisser, flockiger Körper abgeschieden der abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Er bildet weisse Nädelchen vom Schmp. 65° und ist in den üblichen Lösungsmitteln ausser Wasser ziemlich leicht löslich.

0,1120 gr. Substanz gaben
CO_2 0,3491 gr.
H_2O 0,0631 gr.

	Ber. $C_{13}H_{13}N$	Gef.
C %	85,16	85,01
H %	7,17	7,30

Das Dihydrostilbazol bildet ebenfalls mit Säuren Salze und mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze, doch sind diese Verbindungen meist sehr leicht löslich und oft nicht recht beständig.

Salze des Dihydrostilbazols.

Das salzsaure Dihydrostilbazol

wurde gewonnen, indem die freie Base zunächst in Alkohol gelöst, dann mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und mit wasserfreiem Aether gemischt wurde; das salzsaure Salz schied sich dann in weissen Flocken ab, die sich auch als analysenrein erwiesen. (Schmp. 180° (unscharf).

0,1838 gr. Substanz gaben
CO_2 0,4780 gr.
H_2O 0,1090 gr.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N$, HCl	Gef.
C %	71,03	70,93
H %	6,44	6,63

Das jodwasserstoffsaure Dihydrostilbazol

schied sich bei längerem Stehen in Form braunroter, glänzender Blättchen ab, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Ein

eigentliches Schmelzen wurde nicht beobachtet, vielmehr zersetzte sich die Substanz von 150° an langsam unter Verkohlung und Gasentwickelung. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1146 gr, Substanz gaben
AgJ 0,0887 gr.
0,1345 gr. „ „
AgJ 0,1028 gr.

Ber. für $C_{13}H_{13}N$, HJ	Gef.
J % 40,78	41,82; 41,30

Das Golddoppelsalz

in derselben Weise wie beim Stilbazol dargestellt bildet aus Wasser umkrystallisiert goldgelbe Blättchen, die bei 166° schmelzen.

0,1265 gr. Substanz gaben
Au 0,0475 gr.

Ber. für $C_{13}H_{13}N$, $HAuCl_4$	Gef.
Au 37,69	37,55

Das Platindoppelsalz,

in der üblichen Weise dargestellt, und aus salzsaurem Wasser umkrystallisiert, bildet braune Blättchen, die bei 214° zu schmelzen beginnen.

0,1042 gr. Substanz gaben
Pt 0,0259 gr.

Ber. für $[C_{13}H_{13}N]_2H_2PtCl_6$	Gef.
Pt % 25,11	24,85

Das γ-Stilbazolin.

Es lag nahe, mit dem Stilbazol die bekannte Ladenburg'sche Reduktionsmethode mit Natrium und siedendem Alkohol zu versuchen, um die dem Stilbazol entsprechende Piperidinbase, das γ-Stilbazolin zu gewinnen, entsprechend der Gleichung $C_{13}H_{11}N + 8H = C_{13}H_{19}N$. Nach mehreren vergeblichen Versuchen, die alle daran gescheitert waren,

dass das Reduktionsprodukt sich sehr schnell verändert, wenn es nicht sofort verarbeitet wird, reduzierte ich mit einen grossen Ueberschuss von Natrium und Alkohol so rasch und kräftig wie nur irgend möglich, zersetzte das gebildete Alkoholat, destillierte den Alkohol möglichst weit ab und schüttelte nach dem Abkühlen mit Aether aus. Nachdem der Aether möglichst rasch verdunstet worden war, hinterblieb ein bräunliches Oel, das bei 80 mm. destilliert zwischen 200 und 210° überging. Die nach der Destillation fast farblose Flüssigkeit besitzt den äusserst unangenehmen Geruch, der sich bei allen Piperidinabkömmlingen findet, und ist an der Luft wenig haltbar: einmal zieht es begierig Kohlensäure an, wie auch Herr Dr. Düring an dem Methylstilbazolin s. Zt. beobachtet hat, und ferner vermag es unter dem Einflusse des festen Kalis, wahrscheinlich unter Bildung von offenen Kohlenstoffketten Ammoniak abzuspalten.

Die Analyse zeigte stets eine unerklärliche Differenz im Wasserstoffgehalt, die vielleicht auf die eben erwähnte Ammoniakbildung zurückzuführen sein könnte.

0,1048 gr. Substanz gaben

CO_2 0,3159 gr.

H_2O 0,0879 gr.

0,1770 gr. Substanz gaben bei 760 mm. und 19° C.

11,6 ccm. N_2 gem. über 30 % KOH

Ber. für	$C_{13}H_{19}N$	Gef.
C %	82,44	82,21
H %	10,14	9,38
N %	7,42	7,56

Salze des Stilbazolins.

Die Salze des Stilbazolins sind meist schwer erhältlich. Das salzsaure Salz ist ölig, das bromwasserstoffsaure Salz zwar fest, aber so leicht zersetzlich, dass seine Analyse keine richtigen Resultate lieferte.

Das Platindoppelsalz

bildet gut charakterisierte, wenn auch unscharf schmelzende braune Blättchen. Schm. ca. 210°.

0,0793 gr. Substanz gaben
Pt 0,0197 gr.

Ber. für $[C_{13}H_{19}N]_2H_2PtCl_4$	Gef.
Pt % = 24,72	24,84

Das Golddoppelsalz

fällt aus alkoholischer Lösung in Form goldroter Blättchen, die bei 204° schmelzen nachdem schon vorher Zersetzung eingetreten ist.

0,1253 gr. Substanz gaben
Au 0,0468 gr.

Ber. für $C_{13}H_{19}N$, $HAuCl_4$	Gef.
Au % 37,26	37,35

Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit γ-Picolin.

Das m-Nitro-γ-Stilbazol.

Molekulare Mengen γ-Picolin und m-Nitrobenzaldehyd wurden im Bombenrohr mit einigen Körnchen Chlorzink ca. 8 Stunden lang auf 180—200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war fest, dunkel gefärbt und selbst in konzentrierter Salzsäure schwer löslich, da, wie sich später herausstellte, das salzsaure Salz selbst in kaltem Wasser schwer löslich ist. Erst, wenn das Rohr eine zeitlang im Wasserbade erhitzt wurde, trat Lösung ein, indem gleichzeitig der überschüssige Aldehyd in Lösung ging. Obwohl der Aldehyd in kalter, verdünnter Salzsäure unlöslich ist, konnte er doch durch Abfiltrieren nicht beseitigt werden, da das salzsaure Stilbazol selbst zu schwer löslich ist, und gleichzeitig in der Kälte ausfällt. So musste der Aldehyd wieder aus der sauren Lösung mit Wasserdampf übergetrieben werden. Nachdem alkalisch gemacht worden war, wurde das abgeschiedene m-Nitro-γ-Stilbazol durch Wasserdampfdestillation

vom überschüssigem Picolin befreit und abgesaugt. Falls die Temperatur nicht über das oben erwähnte Maximum von 200° beim Erhitzen im Rohr getrieben worden war, wodurch stets harzige, aus dem Aldehyd stammende Verunreinigungen entstehen, erwies sich das abgesaugte Rohprodukt als für die Weiterverarbeitung rein genug. Zur Analyse wurde ein Teil aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich die Base in langen hellbraunen Nadeln abschied, die bei 138° schmelzen.

0,1050 gr. Substanz gaben
CO_2 0,2663 gr.
H_2O 0,0402 gr.

	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_2$	Gef.
C %	68,97	69,17
H %	4,46	4,28

Das m-Nitro-γ-Stilbazol ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether Chloroform und Ligroin. Mit Säuren bildet es Salze, mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze.

Salze des m-Nitro-γ-Stilbazols.

Das salzsaure Salz

scheidet sich beim Erkalten selbst verdünnter salzsaurer Lösungen der Base als Gallert ab, der nicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Infolgedessen wurde es mehrfach mit Alkohol aufgenommen und mit Aether ausgefällt, bis der Schmelzpunkt konstant wurde. Es bildet dann ein weissliches Pulver, das bei 221—222° schmilzt.

0,1730 gr. Substanz gaben
AgCl 0,0942 gr.

	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_2HCl$	Gef.
Cl %	13,50	13,46

Eine ähnliche Beschaffenheit zeigen auch die Niederschläge mit anderen Säuren. Indessen gelang es hier nicht, einheitliche Körper zu gewinnen, indem fast stets Verunreinigungen wohl anorganischer Natur mitgerissen wurden und nicht zu entfernen waren.

Das Pikrat

fällt aus alkoholischer oder ätherischer Lösung in Form kleiner, gelbgrüner Krystalle aus, die bei 250° schmelzen und auf dem Platinblech über den Schmelzpunkt erhitzt, verpuffen, was wohl dem Einfluss der Nitrogruppe des Stilbazols zugeschrieben werden muss. Nachdem eine Analyse mit einer Explosion und Zertrümmerung der Analysenapparate geendet hatte, wurde auf eine Wiederholung verzichtet.

Das Platindoppelsalz

bildet rotgelbe Blättchen und ist durch seine ausserordentlich geringe Löslichkeit in Wasser und anderen Lösungsmitteln ausgezeichnet. Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch, weit über 300°.

0,1484 gr. Substanz ergaben
Pt 0,0334 gr.

Ber. für $[C_{13}H_{10}N_2O_2]H_2PtCl_6$	Gef.
Pt % 22,60	22,50

Das Golddoppelsalz,

ein rotes Pulver, ist noch schwerer löslich als das Platinsalz und auch sein Schmelzpunkt liegt über 300°. Infolge der Schwerlöslichkeit lässt es sich nicht umkrystallisieren und wurde daher zur Reinigung mit heissem salzsaurem Wasser ausgespült und dann getrocknet. Trotzdem zeigte sich ein auf Verunreinigungen zurückzuführender Mindergehalt an Gold.

Das Dibromid

fällt in rotgelben Flocken aus, wenn man zu der Lösung der Base in Chloroform gleichfalls in Chloroform gelöstes Brom gibt. Aus Alkohol oder Aether umkrystallisiert, bildet es Blättchen, die um 190° herum schmelzen.

0,1202 gr. Substanz gaben
AgBr 0,1193 gr.

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_2Br_2$	Gef.
Br % 41,42	41,27

Reduktionen des m-Nitro-γ-Stilbazols.

Die Nitrostilbazole sind einer ganzen Reihe von Reduktionen fähig. Einmal kann man daran denken, vermittelst der vom Nitrobenzol her wohl bekannten Methoden die den Stufenleitern: Azoxybenzol-Azobenzol-Hydrazobenzol-Anilin resp. Benzidin oder Nitrosobenzol-Phenylhydroxylamin-Anilin resp. 1,4 Amidophenol entsprechenden Körper herzustellen. Im Anschluss daran lassen sich auch durch Diazotierung und Kuppelung mit Amido- oder Oxybenzolen aus den Amidokörpern Farbstoffe herstellen — kurz, es scheint möglich, eine ganz ungeheure Menge von Körpern auf diese Weise zu gewinnen.

Andererseits ist aber das Stilbazol an und für sich noch zweier Reduktionen fähig, nämlich erstens der Reduktion zum Dihydrostilbazol und zweitens der Ladenburg'schen Reduktion. Im Verlaufe der Arbeit hat sich nun gezeigt, dass sich auf gewöhnliche Weise nicht alle der erwähnten Körper darstellen lassen. Von vornherein ausgeschlossen ist ein m-Nitrodihydrostilbazol oder gar m-Nitrostilbazolin, da den starken Reduktionsmitteln, mit denen diese Körper gewonnen werden, die leicht reduzierbare Nitrogruppe unmöglich standhalten kann. Eher scheint es möglich, ein m-Amidostilbazol zu gewinnen, wenn das salzsaure m-Nitrostilbazol mit Zinn und Salzsäure reduziert wird; allein es wurde stets beobachtet, dass bei der Reduktion in saurer Lösung die Doppelbindung mit gelöst wurde, so dass m-Amidostilbazol sich auf diese Weise nicht erhalten liess.

Versuch der Darstellung des m-Amidostilbazols.

m-Amidostilbazol muss entstehen, wenn man m-Amidobenzaldehyd zur Kondensation mit γ-Picolin benutzt. Ich versuchte m-Nitrobenzaldehyd mit Schwefelammonium zu reduzieren und das Reduktionsprodukt zu verwerten; allein die gelben harzigen Massen, in denen ich den m-Amidobenzaldehyd erhielt, boten wenig Gewähr für das Gelingen der Kondensation. Daher schien es ratsamer, dass m-Nitro-

γ-Stilbazol selbst mit dem gleichen Reduktionsmittel zu behandeln, um auf diese Weise das m-Amidostilbazol zu gewinnen. 3 gr. m-Nitrostilbazol wurden in starkem Alkohol gelöst, 4 gr. 25% Ammoniak hinzugefügt und nunmehr auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die berechnete Gewichtszunahme eingetreten war. Die Flüssigkeit wurde nun in salzsaures Wasser gegossen, aufgekocht und filtriert. Bei Zusatz von Kali schieden sich gelbliche Massen ab, die ich durch mehrstündiges Schütteln zum Erstarren zu bringen versuchte. Allein das Resultat war nur eine gelbbraune klebrige Masse, die sich am Boden der Schüttelflasche angesetzt hatte, sich in Säuren leicht löste, und mit Gold- und Platinchlorid schmierige Niederschläge gab. Bei dem Versuche, das Goldsalz aus salzsaurem Wasser umzukrystallisieren, löste sich der Niederschlag zwar auf, aber beim Stehen an der Luft fiel anstatt des Golddoppelsalzes metallisches Gold in kleinen Schüppchen aus. Auch ein Versuch, das salzsaure Salz festzuhalten, war von gleichem negativen Erfolg.

Besser zu erhalten als dieser Körper waren die Zwischenprodukte der Reduktion, von denen ich aus jeder der oben erwähnten Reihen eins, nämlich das Azostilbazol und das 1,4 Amidooxystilbazol darstellte.

Darstellung des Azostilbazols.

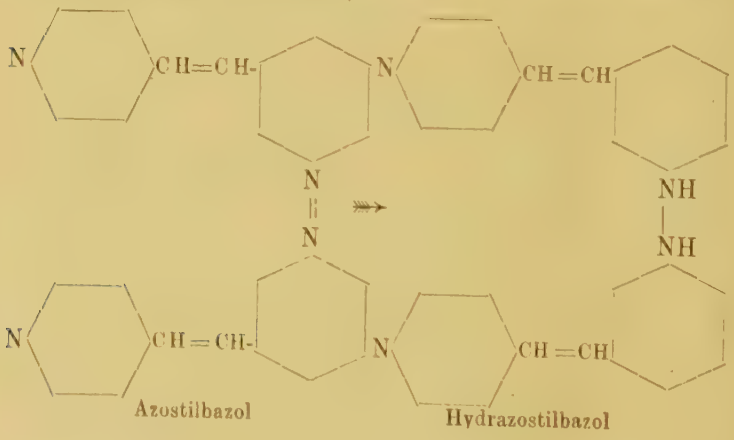
3 gr. m-Nitrostilbazol wurden in Alkohol gelöst und ca. 3 Stunden lang mit einer stark alkalischen Lösung von Zinnchlorür auf dem Wasserbade erwärmt, darauf mit Salzsäure versetzt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt. Beim Zusatz von Kali schied sich das Reaktionsprodukt in Form eines rotgelben Pulvers ab, das zur Oxydation des etwa gebildeten Hydrazostilbazols einige Zeit mit NO_2 behandelt wurde. Das nunmehr noch etwas dunkler gewordene Produkt wurde aus Benzol umkrystallisiert und bildete dann kleine rote Krystalle von Schmp. 220—21°.

0,1154 gr. Substanz gaben
CO_2 0,3386 gr.
H_2O 0,0527 gr.

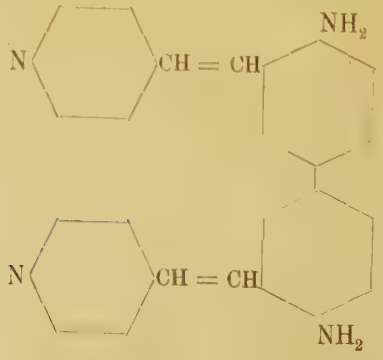
	Ber. für $C_{26}H_{20}N_4$	Gef.
C %	80,34	80,01
H %	5,20	5,02

Das Azostilbazol besitzt die Eigenschaft der Salzbildung in bedeutend geringerem Masse als die vorher erwähnten Körper. Es löst sich zwar in Säuren und verleugnet seine basische Natur dadurch nicht, aber die entstehenden Salze zerfallen ausserordentlich leicht wieder in ihre Komponenten und lassen sich dadurch nur schwer fassen. Ein salzsaures und ein schwefelsaures Salz, die aus alkoholischer Lösung mit Aether abgeschieden worden waren, gaben bei der Analyse keine richtigen Resultate.

Wie man vom Azobenzol zum Benzidin gelangt, müsste es auch gelingen, vom Azostilbazol zu einem Körper folgender Konstitution zu kommen,



Azostilbazol Hydrazostilbazol



Stilbazidin

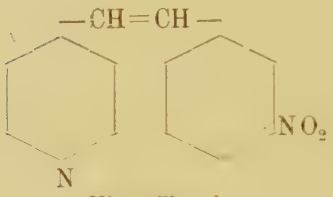
den man als „Stilbazidin“ bezeichnen könnte. Die Ausbeuten sind hierbei allerdings sehr mässig, sodass ich aus Mangel an Substanz auf eine weitere Verfolgung dieser interessanten Umlagerung verzichtet habe. Herr Baumert wird sich beim p-Nitrostilbazol mit diesem Körper näher beschäftigen.

Darstellung von 1,4 Amidooxy-γ-stilbazol.

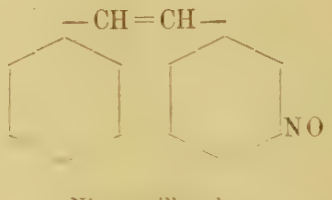
Die Energie eines Reduktionsvorganges hängt im wesentlichen von zwei Faktoren ab: Erstens von der Konzentration der in Reaktion tretenden H·Ionen und zweitens von dem Druck, mit dem diese Ionen in Freiheit gesetzt werden. Während die Konzentration der Ionen sich ziemlich leicht regulieren lässt, ist eine Veränderung des Druckes nur durch Wahl verschiedener Reduktionsmittel möglich, die man dann gemeinhin als mehr oder weniger „energisch“ zu bezeichnen pflegt. Nun bietet der elektrische Strom ein ausgezeichnetes Mittel, um die oben erwähnten beiden Faktoren ganz beliebig zu verändern. Die Konzentration der Ionen, die man auch als Stromdichte bezeichnen kann, hängt ab von der Grösse der Elektrodenoberfläche, der sie umgekehrt proportional ist, der Druck dagegen, mit dem die Ionen entladen werden, von der leicht regulierbaren Klemmenspannung. Man kann daher ohne den Versuch unterbrechen zu müssen, gleichsam hintereinander verschiedene Reduktionsmittel anwenden. Ich führte die Reduktion des m-Nitrostilbazols zum 1,4 Amidooxystilbazol folgendermassen aus:

Ein Strom von 2,5—3 Amp. Stärke und 4 Volt Spannung wurde ca. 18 Stunden lang auf das in höchstkonzentrierter reiner Schwefelsäure gelöste m-Nitrostilbazol einwirken gelassen. Nach dieser Zeit wurde der Inhalt der Tonzelle über Glaswolle abfiltriert, mit Wasser von der Schwefelsäure befreit, und nun ca. 2 Stunden mit Kalilauge in einem warmen Wasserbade digeriert, wodurch das entstandene Phenol in Lösung ging und von dem nicht angegriffenen Stilbazol getrennt werden konnte. Durch Zusatz einer schwachen Säure, wie Wein- oder Essigsäure, schied sich das 1,4 Amido-

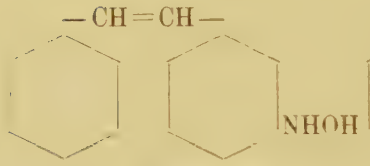
oxystilbazol in gelben Körnchen ab, die abfiltriert, und aus Aceton umkrystallisiert wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhielt ich den Körper rein in Form kleiner glasglänzender Krystalle, die in Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Aceton leichter löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 123°. Der Reduktionsvorgang lässt sich folgendermassen darstellen:



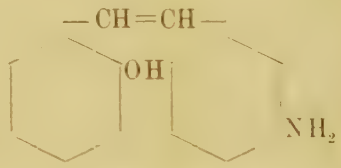
Nitrostilbazol



Nitrosostilbazol



Stilbazylhydroxylamin



1, 4 Amidooxystilbazol

Es muss bemerkt werden, dass es notwendig ist, in stark saurer Lösung zu arbeiten, damit auch wirklich der Uebergang vom Stilbazylhydroxylamin in das Amidooxystilbazol erfolgt. Auffallend war, dass die Doppelbindung der Reduktion nicht unterlegen war, wie die Analyse bewies.

0,1028 gr. Substanz gaben
CO_2 0,2780 gr.
H_2O 0,0516 gr.

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gef.
C %	73,51	73,75
H %	5,71	5,65

Der zweite Teil der Reduktionen soll sich mit einer gleichzeitigen Reduktion des Stilbazolkomplexes und der Nitrogruppe beschäftigen.

Das m-Amido-Dihydro-γ-Stilbazol.

5 gr. m-Nitrostilbazol wurden mit 25 gr. rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zugabe von etwas rotem Phosphor 3 Stnnden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Kali versetzt, wobei sich ein weisser Körper abschied, und zur Vertreibung des Phosphorwasserstoffs eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde abfiltriert, noch einmal mit heissem Wasser nachgewaschen und das nunmehr schneeweisse Reaktionsprodukt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei es sich in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 127/29° abschied. Die Analyse bewies die Reinheit des Körpers.

0,1336 gr. Substanz gaben
CO_2 0,3868 gr.
H_2O 0,0884 gr.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$		Gef.
C %	78,70	78,96
H %	7,13	7,40

Da das Amido-Dihydrostilbazol 2 reaktionsfähige Stickstoffatome enthält, so liess sich voraussehen, dass zwei Reihen von Salzen auftreten würden. In der Tat ist beim salzsauren Salz ein meist als Verunreinigung auftretendes basisches Salz beobachtet worden; gut charakterisiert sind indessen nur die neutralen Salze.

Salze des m-Amido-Dihydro-γ-Stilbazols.

Das salzsaure Salz

wurde aus absolutem Alkohol mit Aether als gelblicher Niederschlag erhalten, der bei 240° ca. unter langsamer Zersetzung schwarz wird und bei 253° geschmolzen ist.

0,1244 gr. Substanz gaben
AgCl 0,1322 gr.

Ber. für $C_{13}H_{14}N$, 2HCl		Gef.
Cl %	26,15	26,28

Das Pikrat

bildet gelbe Blättchen, die sich von 200° an schwarz färben und ohne zu schmelzen langsam verkohlen.

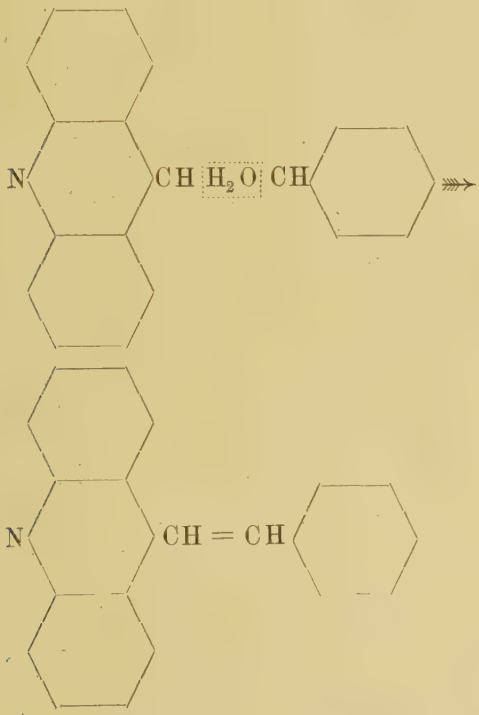
Gold- und Platindoppelsalze wurden als feste Körper nicht erhalten.

Das m-Amido-γ-Stilbazolin.

Hatte schon das γ-Stilbazolin grosse Schwierigkeiten bereitet, so waren die Versuche, das m-Amido-γ-Stilbazolin herzustellen leider von gar keinem Erfolg begleitet. Nachdem zunächst festgestellt worden war, dass nach der gewöhnlichen Ladenburg'schen Reduktionsmethode mit Natrium und absolutem Aethylalkohol die Reduktion nur sehr unvollkommen vor sich ging, indem ein grosser Teil des Ausgangsproduktes unverändert zurückgewonnen werden konnte, wurde versucht, die Redaktion mit Natrium und dem bedeutend höher siedenden Amylalkohol zu bewirken. Das Reduktionsprodukt, das sich nach Trennung der salzsauren Lösung vom Amylalkohol aus ersterer als ein schwärzlich-öliger Körper abschied, schien die Annahme zu rechtfertigen, dass die Reduktion nunmehr erfolgt sei. Es wurde mit Aether aufgenommen und nach Verdunstung des Aethers der Destillation im Vakuum unterworfen. Allein bei 40 mm. Druck und 250° ging nichts über, sodass es unmöglich war, den Körper auf diese Weise zu gewinnen. Das salzsaure Salz, das aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt worden war, ballte sich beim Abfiltrieren zu dunklen Harzklumpen zusammen; Quecksilber-, Gold- und Platindoppelsalz waren ebenso nur als schmierige Niederschläge zu erhalten und nur ein Pikrat schied sich aus ätherischer Lösung in kompakteren Massen aus. Leider zeigte dasselbe beim Verbrennen auf einem Platinblech so explosive Eigenschaften, dass von einer Analyse abgesehen musste.

Kondensation von ms-Methylakridin mit Benzaldehyd.

Nachdem im Jahre 1887 von Bernthsen und Muhlert[1]) eine Kondensation von ms-Methylakridin mit Chloral ausgeführt worden war, vermittelst deren die Genannten zu der Akridin ms-Karbonsäure gelangten, versuchte ich ms-Methyl-Akridin mit Benzaldehyd zu kondensieren, um so das Cinnamenylakridin zu bekommen. Die Reaktion geht in der bekannten Weise vor sich, die durch folgendes Schema veranschaulicht wird.



Molekulare Mengen des nach Angaben von Beilstein, von Dr. Schuchardt in Görlitz für mich hergestellten ms-Methylakridins (Schmp. 114° Bernthsen) wurden 24 Stunden mit Benzaldehyd im Wasserbombenofen erhitzt und

[1]) Ber. 20, 1541.

der überschüssige Aldehyd, ebenso wie das unangegriffene Akridin mit Wasserdämpfen entfernt, was bei der relativen Schwerflüchtigkeit des Aridins ziemliche Zeit beanspruchte. Das in rötlichen Flocken abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, wobei es sich in eine zähe, klebrige, rote Masse verwandelte, in Alkohl gelöst und eine Zeitlang mit Knochenkohle am Rückflusskühler gekocht. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung und Abkühlen fiel ein teils aus kleinen gelblichen Nadeln, teils aus kompakteren braunroten Massen bestehender Niederschlag aus. Durch Abpressen auf einen Tonteller blieben diese letzteren zurück, während die Nadeln sich leicht von dem Tonteller entfernen liessen. Auffallend war, dass eine in Alkohol gelöste Probe dieser Nadeln mit Brom keinen Niederschlag gab, wie man erwarten durfte, und wie ihn das rohe Produkt auch gezeigt hatte. Bei der Analyse stellte es sich nun heraus, dass diese bei 196—198° schmelzenden Nadeln nicht des Cinnamenylakridin selbst, sondern das entsprechende Alkin ein Körper von der Konstitution:

war. Wahrscheinlich waren die auf dem Tonteller zurückgebliebenen braunen, harzigen Produkte das Cinnamenylakridin.

0,1026 gr. Substanz gaben
CO_2 0,3184 gr.
H_2O 0,0520 gr.

	Ber. für $C_{21}H_{17}NO$	Gef.
C %	84,22	84,62
H %	5,74	5,67

Um die lästigen Schmieren zu vermeiden, hatte ich in einem zweiten Versuch molekulare Mengen ms-Methylakridin und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung zwei Tage lang am Rückflusskühler erwärmt, bis eine Probe beim Zusatz von Salzsäure und starker Verdünnung nicht mehr die dem Akridin zukommende starke Fluorescenz zeigte. Ich erhielt jetzt allerdings ein hellgefärbtes, schönes Produkt, aber es war klar, dass, wenn im Wasserbombenofen unter dem immerhin erhöhten Druck die Wasserabspaltung nicht völlig vor sich gegangen war, die Temperatur des siedenden Alkohols lange nicht zur Vollendung dieser Reaktion ausreichen konnte. Der Schmelzpunkt des Produktes lag wiederum zwischen 190 und 200°; es war also wieder das Alkin entstanden, ein Körper, den man auch als Akridyl-Phenyl-Aethanol bezeichnen kann. Ich versuchte nun die Kondensationtemperatur zu steigern und erhitzte molekulare Mengen im Bombenrohr auf 125—30°. Aber war das Produkt aus dem Wasserbombenofen schon stark verschmiert, so war es jetzt völlig unmöglich, aus dem festen, schwarzen, in Säuren fast unlöslichen Harzkuchen, der den Inhalt des Rohres bildete, ein Reaktionsprodukt zu gewinnen.

Salze des Akridyl-Phenyl-Aethanols.

Das Platindoppelsalz

bildet ein gelbrotes Pulver, das sich über 250° erhitzt, dunkel zu färben beginnt, ohne zu schmelzen.

0,1600 gr. Substanz gaben
Pt 0,0300 gr.

	Ber. für $[C_{21}H_{17}NJ]_2H_2PtCl_6$	Gef.
Pt %	19,35	18,75

Das Golddoppelsalz

bildet ein rötliches Pulver ohne bestimmbaren Schmelzpunkt. Eine Analyse ergab zu wenig Gold.

Das Quecksilberdoppelsalz

bildet ein gelbes Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist. Schm. 212—15°.

Das Pikrat

bildet höchst explosive gelbe Körnchen, von denen ihrer Explosivität wegen, weder Schmelzpunkt noch Zusammensetzung bestimmt werden konnte.

Kondensation von ms-Methylakridin mit m-Nitrobenzaldehyd.

Beim m-Nitro-γ-Stilbazol hatte ich die Erfahrung gemacht, dass sich der m-Nitrobenzaldehyd bedeutend leichter und ergiebiger kondensiert, wie der Benzaldehyd selbst. Ich durfte also hier erwarten, dass bei der Kondensation im Wasserbombenofen ausreichende Ausbeuten erzielt werden würden. Der Inhalt des mit molekularen Mengen ms-Methylakridin und m-Nitrobenzaldehyd beschickten und 24stündiger Erhitzung im Wasserbombenofen unterworfenen Rohres wurde herausgestossen und zunächst mit etwas Wasser in einem Mörser zu einem feinen Brei verrieben. Zur Entfernung des überschüssigen Akridins wurde dieser Brei mit kalter, stark verdünnter Salzsäure gut durchgerührt, abgesaugt und mit salzsaurem Wasser nachgewaschen. Das salzsaure Akridin ist in Wasser leicht löslich und geht in Lösung, das etwa gebildete salzsaure Cinnamenylakridin aber bleibt wegen seiner ausserordentlich schweren Löslichkeit zurück. Der Rückstand wurde nun mit grossen Quantitäten kochendem salz- oder schwefelsaurem Wasser behandelt, wodurch es gelang, ihn schliesslich fast völlig in Lösung zu bringen. Aus der noch heissen Lösung, die auch den überschüssigen Aldehyd gelöst enthielt, wurde die Base mit Kali oder Carbonat abgeschieden, wodurch sie sich in schönen, schwefelgelben Flocken absetzte, die abgesaugt und mit heissem Wasser nachgewaschen wurden. Aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert, bildet sie ein schwefel- bis gold-

gelbes krystallinisches Pulver, das bei 206° (aus Benzol) oder 208° (aus Alkohol) schmilzt.

Die Base bezitzt einen eigentümlichen aromatischen, die Schleimhäute mit der Zeit stark reizenden Geruch und ist in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ziemlich leicht löslich.

0,1657 gr. Substanz gaben
CO_2 0,4713 gr.
H_2O 0,0687 gr.

	Ber. für $C_{21}H_{14}N_2O_2$	Gef.
C %	77,25	77,57
H %	4,33	4,64

Die Vermutung, dass die Temperatur des Wasserbombenofens ausreichend sein würde, um den Wasseraustritt bei der Kondensation zu bewirken, hatte sich also hier vollkommen bestätigt; in einem Falle war der Wasseraustritt sogar direkt bemerkbar.

Das m-Nitrocinnamenylakridin bildet mit Säuren Salze, die meist ausserordentlich schwer in Wasser löslich sind, was zur Reinigung des Reaktionsproduktes mit Vorteil benutzt werden konnte. Mit den Schwermetallen bildet es krystallinische Doppelsalze von meist sehr hohem Schmelzpunkt.

Salze des m-Nitrocinnamenylakridins.

Das salzsaure Salz

scheidet sich aus, wenn die Base in sehr viel verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung eingedampft wird. Beim Trocknen nimmt der zuerst gelbe krystallinische Körper eine grünliche Farbe an.

0,1457 gr. Substanz gaben
AgCl 0,0589 gr.

	Ber. für $C_{21}H_{14}N_2O_2$, HCl	Gef.
Cl %	9,97	10,0

Das schwefelsaure Salz

scheidet sich beim Abkühlen schwefelsaurer Lösungen der Base als gelbroter, flockiger Niederschlag ab, der sich bei längerem Stehen zu einem roten, körnigen Produkt zusammenballt. Im Wasser ist das Salz nicht so schwer löslich wie das salzsaure Salz; es schmilzt bei 205° zu einer schwarzen Masse zusammen.

0,1131 gr. Substanz gaben
$BaSO_4$ 0,0339 gr.

Ber. für $[C_{21}H_{14}N_2O_2]_2H_2SO_4$	Gef.
S % 4,24	4,10

Das salpetersaure Salz

bildet ein gelbliches Pulver von sehr hohem Schmelzpunkt und ist etwas leichter löslich als die vorher erwähnten Salze. Das Salz war indessen nicht rein zu erhalten, da sich beim Erwärmen, selbst mit verdünnter Salpetersäure, Nitroverbindungen der Base bilden, was durch eine Analyse von aus einem derartigen salpetersaurem Salz abgeschiedener Base bewiesen wurde, die annähernd auf Dinitrocinnamenylakridin passende Werte gab.

Das Pikrat

bildet kleine, braune, höchst explosive Krystalle, die nicht weiter untersucht wurden.

Das Golddoppelsalz

auf gewöhnliche Weise dargestellt, bildet ein gelbes Pulver von hohem Schmelzpunkt.

0,1243 gr. Substanz gaben
Au 0,0372 gr.

Ber. für $C_{21}H_{14}N_2O_2$, $HAuCl_4$	Gef.
Au % 29,60	29,93

Das Platindoppelsalz

auf gewöhnliche Weise dargestellt, bildet ein rotgelbes Pulver das nicht unter 300° schmilzt. Zu einer Analyse reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus.

Das Dibromid

wurde aus Chloroformlösung in Form roter Flocken oder Körnchen erhalten, die aus Benzol oder Alkohol umkrystallisiert, rosenrote Kryställchen bilden, die sich bei ca. 280° verfärben, aber bei 300° noch nicht geschmolzen sind.

0,1556 gr. Substanz gaben
CO_2 0,2978 gr.
H_2O 0,0434 gr.

Ber. für $C_{21}H_{14}N_2O_2Br_2$	Gef.
C % 51,84	52,3
H % 2,91	3,12.

Lebenslauf.

Ich Konrad Friedlaender, evangelischer Konfession, bin geboren am 18. November 1881 zu Kentschkau Kreis Breslau als Sohn des verstorbenen Gutsbesitzers Dr. phil. Siegmund Friedlaender und seiner Ehefrau Regina geb. Saloschin.

Ich besuchte nach vorbereitendem Unterricht zu Haus zuerst die Wanckelsche höhere Knabenschule zu Breslau, sodann das Königl. Friedrichs-Gymnasium und zuletzt das Gymnasium zu St. Elisabeth, das ich Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich widmete mich zunächst ein Jahr lang der praktischen Landwirtschaft und bezog Ostern 1902 die Universität Breslau, um daselbst die landwirtschaftlichen Grundwissenschaften insbesondere Chemie zu studieren. Ostern 1903 ging ich nach Genf, kehrte Michaelis 1903 nach Breslau zurück und gehörte seitdem der Universität Breslau wieder an. Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abbeg, Ahrens, Baumgartner, Consonno, Ebbinghaus, Franz, Gräbe, Herz, Kükenthal, Ladenburg, Lummer, Naendrup, Riesenfeld, Rosanes, von Rümker, Schäfer, Sombart, Stern.

Allen diesen Herrn spreche ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank aus.

Thesen.

1. Zur Erzielung guter Resultate im Brennereibetrieb ist das Zuwiegen der dem Stärkegehalt nach genau bekannten Kartoffeln in den Dämpfer notwendig.
2. Die Verwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bei der qualitativen Analyse ist vorläufig nicht zu vermeiden.
3. Das periodische System der Elemente in der Form, wie es Lotar Meyer uns übermittelt hat, kann nur als ein allerdings viel versprechender Anfang einer natürlichen Systematik betrachtet werden.